Ueber Carbonato-

und

Rhodanatonitritokobaltiake

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Nikolaas Goslings

aus Sneek, Holland.

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. A. Werner.

ZÜRICH 1903

Buchdruckerei Jean Frank

8 Waldmannstrasse 8

Ueber Carbonato-

und

Rhodanatonitritokobaltiake

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Nikolaas Goslings

aus Sneek, Holland.

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. A. Werner.

ZÜRICH 1903

Buchdruckerei Jean Frank

8 Waldmannstrasse 8

Aan myne Ouders

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0140

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Werner

meinen innigsten Dank auszusprechen für das freundliche Entgegenkommen und das Interesse, mit welchem er die Ausführung dieser Arbeit verfolgte.

Zürich, *im Mai 1903.*

Theoretischer Teil.

Ueber Acidokobaltiake.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit behandelt einige Diacidotetramminoverbindungen des Kobalts und zwar solche mit einwertigen Säuregruppen, daneben noch einige Acidopentammine. Es sei nun vorerst eine Uebersicht solcher Kobaltammoniakverbindungen gegeben, die einen oder mehrere bivatente negative Reste enthalten.

Unter Acidokobaltiaken versteht man solche, die in der Grundverbindung

$$[Co(NH_3)_6]X_3 \qquad X = \text{einw. Säurerest}$$

entweder ein oder mehrere Ammoniakgruppen durch Säurereste ersetzt enthalten. Nach der Anschauung *Werners* befindet sich das Metallatom im Zentrum eines Oktaeders, und die 6 NH_3-Gruppen in den Ecken desselben. Wird nun eine oder mehrere NH_3-Gruppen durch Säurereste ersetzt, so werden letztere in direkte Bindung mit dem Metallatom gebracht, während sie dies in der Grundverbindung nicht waren.

$$[Co(NH_3)_6]X_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5]X_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad X$$

Dass tatsächlich der eingetretene Säurerest mit dem Kobalt selbst in feste Bindung gegangen, lässt sich dadurch beweisen, dass derselbe seine Joneneigenschaft vollständig eingebüsst hat, d. h. er kann in Lösung nicht mehr direkt nachgewiesen werden.

Ein bivalenter Säurerest kann entweder mit einem oder mit zwei O-Atomen am Metall gebunden sein; er wird also entweder ein oder zwei Coordinatenstellen im Oktaëder einnehmen. Nach gesagtem sind also für die Acidokobaltiake verschiedene Möglichkeiten ableitbar:

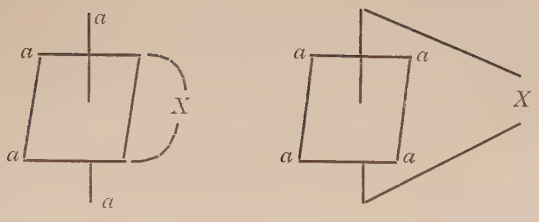
a) **Acidopentammine** $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ \mathrm{X}\end{matrix}\right)\mathrm{Y}$

Y = einw. Säurerest.
X = zweiw. »

Monoacidoverbindungen, die nur in einer Form auftreten können, infolge der Gleichheit der NH_3-Bindung; es ist also geichgültig, welche NH_3-Gruppe ersetzt wird. Repräsentanten davon sind die Oxalato-, Sulfato-, Sulfito- und Carbonatoreihen.

b) **Monoacidotetrammine** $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\ \diagup\\ \diagdown\\ \mathrm{X}\end{matrix}\right)\mathrm{Y}$

Beispiele dafür besitzt man in den Oxalato-, Sufito- und Carbonatoverbindungen. Es ist nun klar, dass hier zwei Arten der Lagerung möglich sind, da der Säurerest mit zwei Coordinatenstellen in Bindung ging, d. h. entweder sind diese Coordinatenstellen benachbart oder entgegengesetzt. Folgende Figuren zeigen das deutlich.



a = Ammoniak.

Bei den Monoacidoverbindungen sind bis heute die beiden Stereoisomeren noch nicht bekannt; nur eine Art wurde dargestellt, dagegen bei den Diacidoreihen, z. B. bei den Disulfitotetramminen sind tatsächlich die beiden Isomeren vorhanden, ebenso bei vielen Diacidoverbindungen, bei denen der Säurerest einwertig ist.

Noch eine zweite Isomerieart ist möglich, die sogen. Funktionsisomerie, denn tauscht man die beiden verschiedenen Säurereste X und Y um, d. h. das eine mal X, das andere mal Y in der inneren Sphäre, so gelangen wir trotz Gleichheit der prozentualen Zusammensetzung und des Molekulargewichtes zu zwei grundverschiedenen Verbindungen.

1. $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\ \mathrm{X}\end{matrix}\right)\mathrm{Y}$ 2. $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\ \mathrm{Y}\end{matrix}\right)\mathrm{X}$

In der ersten Verbindung ist Y in Lösung vollständig jonisiert, in der zweiten dagegen nicht spurenweise; umgekehrt für X in 2) fähig zur Jonisierung, in 1) absolut nicht. Direkt mit den betreffenden Reagentien ist also in Formel 1) Y nachweisbar, X nicht; in 2) X nachweisbar und Y nicht, alles natürlich in der Voraussetzung, dass der Körper nicht zerstört wird.

Die Zersetzung dieser Verbindungen hängt von der Art des negativen Restes ab. Während z. B. die Oxalatoverbindungen sehr beständig sind, und sogar 24stündiges Stehenlassen mit Kalksalzen keine Trübung hervorruft, verhalten sich die Sulfatoverbindungen in dieser Beziehung ganz anders; denn schon nach kurzem Stehen in wässeriger Lösung kann man das langsam Abdissocieren der Sulfatogruppe mit $BaCl_2$ nachweisen.

c) **Elektroneutrale Diacidotetrammine** $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ X \\ Y \end{matrix}\right)$

Diese Verbindungen enthalten im Komplex je einen einwertigen und einen zweiwertigen Säurerest; sie sind electroneutral, d.h. sie sind nicht dissocierte Verbindungen.

d) **Elektronegative Diacidotetrammine** $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ X \\ Y \end{matrix}\right) R$

R = einw. pos. Radikal.

Durch Eintritt zweier bivalenter Säurereste in die innere Sphäre entstehen diese Verbindungen. In erster Linie seien, zu dieser Gruppe gehörend, genannt:

die Disulfitotetrammine [1]) $\left(Co \begin{matrix} SO_3 \\ (NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right) R$

Das Ammoniumsalz dieser Reihe ist in 2 Isomeren aufgefunden worden, nämlich in der Trans- oder 1—6 Modifikation und in der Cis- oder 1—2 Modifikation. In wässeriger Lösung zeigen diese Verbindungen wenig Beständigkeit, als Doppelsalze dagegen sind sie haltbarer,

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—383.

ähnlich wie die Sulfitopentammine, die nur in Form ihrer sauren Salze beständig sind. Diese sauren Salze und die doppelsalzartigen Verbindungen kann man auffassen als Additionsprodukte von Säuren mit Salzen, resp. von Salzen mit ebensolchen, z. B.:

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Cl\,.\,HCl \qquad \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3\,.\,R_2SO_3$$

oder aber man betrachtet sie als neue Verbindungen, in denen der pos. Teil den ganzen Komplex darstellt und der negative Teil in der zweiten Sphäre sitzt, wie z. B. bei den Pentamminen

$$^1)\quad \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Cl\,.\,HCl \longrightarrow \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3H\end{matrix}\right)Cl$$

Bei den Sulfitotetramminen müsste dann durch Eintritt des negativen Restes der pos. Komplex in einen negativen übergehen, so dass also der pos. Teil aussen wäre.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3\,.\,R_2SO_3 \longrightarrow \left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right\}R$$

Eine weitere Art der Annahme ist die, dass das ganze Additionsprodukt elektroneutral würde:

$$\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\SO_3\end{matrix}\right\}_2 SO_3\,.\,R_2SO_3 \longrightarrow \left\{Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_4\\SO_3R\end{matrix}\right\}$$

Geht die Verdrängung von NH_3-Gruppen noch weiter, so gelangt man zu den Tri- und Diamminen; von beiden sind Verbindungen bekannt, so z. B. kennt man das Chlorooxalatotriammin und das Nitritooxalatotriammin:

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—398.

$$\left\{ Co\begin{matrix} Cl \\ C_2O_4 \\ (NH_3)_3 \end{matrix} \right\}^{1)} ; \qquad \left\{ Co\begin{matrix} NO_2 \\ C_2O_4 \\ (NH_2)_3 \end{matrix} \right\}^{2)} ;$$

dann von den Diamminen seien erwähnt: die Dinitrito-oxalatodiamminsäurensalze, z. B. das Ammoniumsalz:

$$^{3)} \left\{ Co\begin{matrix} (NO_2)_2 \\ C_2O_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix} \right\} NH_4 \cdot H_2O$$

Substituiert man in den Acidopentamminen eine weitere NH_3-Gruppe durch H_2O, so entstehen die Acido-aquotetrammine. Sie sind bis jetzt erst in einer Modifikation gefunden, es lassen sich aber zwei Stereoisomere voraussetzen. Auffassen kann man sie als Funktionsisomere der Diacidoverbindungen:

$$1. \left\{ Co\begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ X \end{matrix} \right\} Y \qquad 2. \left\{ Co\begin{matrix} (NH_3)_3 \\ X \\ Y \end{matrix} \right\} H_2O$$

und sie entstehen auch in wechselnder Menge nebeneinander, je nach den Reaktionsbedingungen. Chemisch verhalten sie sich natürlich verschieden; in der ersten Verbindung lässt sich das Wasser nicht ohne Zersetzung der ganzen Verbindung austreiben, während in der zweiten das Wasser die Rolle des Krystallwassers spielt und deshalb schadlos entfernt werden kann. Dies ruht auf den gefundenen Tatsachen. Durch weiteres Einführen von H_2O in die inneren Sphären gelangt man zu den Diacidoaquotriamminen.

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 11—434.
[2]) » » » » 15—163.
[3]) » » » » 11—440.

Oxalatopentammine.

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Y \qquad Y = \text{einw. Säurerest.}$$

Jörgensen[1]) beschreibt unter dem Namen »Pentammin-oxalopurpureokobaltsalze« die Oxalatopentammine und stellte eine allgemeine Formel für sie auf:

$$C_2O_4 — Co \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\

Lösung des Salzes mit NH_3 neutralisiert, dann krystallisieren bei Verdampfung rote Prismen des normalen Salzes aus:

$$10\,NH_3 \,.\, Co_2\,O_3\,SO_3 \,.\, C_2\,O_3\,7\,H_2O$$

Gibbs gab später diesen Verbindungen die Formel:

$$(Co_2\,10\,NH_3)\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}O\\ SO_4\\ C_2\,O_4\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \\ \diagup\end{matrix} 7\,H_2O$$

das saure Salz nahm er wie folgt konstituiert an

$$(Co_2\ 10\,NH_3\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}(C_2\,O_4)_2\\ \\ S_2\,O_7\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \\ \diagup\end{matrix} 3\,H_2O \qquad \text{oder}$$

$$(Co_2\ 10\,NH_3\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}C_2\,O_4\\ \\ (SO_4)_2\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \\ \diagup\end{matrix} C_2\,H_2\,O_4\ 2\,H_2O$$

ohne sich für eine Formel bestimmt zu entscheiden. Durch Kochen von Roseooxalat im Ueberschuss von Oxalsäure erhielt *Gibbs* eine Verbindung

$$(Co_2\ 10\,NH_3)\ (C_2\,O_4)_3\ 4\,C_2\,H_2\,O_4$$

also ein saures Oxalato-oxalat; aus neutralem Roseooxalat und $Na_2\,Pt\,Cl_6$ folgenden Körper:

$$(Co_2\ 10\,NH_3)\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}(C_2\,O_4)_2\\ \\ Pt\,Cl_6\end{matrix}$$

oder übersichtlicher:

$$\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ \\ C_2\,O_4\end{matrix}\right\}_2 Pt\,Cl_6$$

Jörgensen zweifelt an der Richtigkeit dieser Formeln, weil das saure Salz nicht gefällt wird mit Kobaltcyankalium, wie andere Roseosalze und im neutralen Salz weder die Oxalsäure, noch das Wasser direkt bestimmt werden können. Er nimmt wie schon oben erwähnt an, dass es Purpureoverbindungen sind, und dass die Oxalsäuregruppe gleichzeitig am Kobalt und Ammoniak gebunden ist:

$$C_2O_4 \begin{matrix} \diagup NH_3 \\ — \\ \diagdown \end{matrix} Co\,(NH_3)_4\,Y$$

Das neutrale Oxaloroseosulfat von Gibbs betrachtet er als neutrales Oxalopurpureosulfat; das saure Roseooxalat als saures Oxalopurpureooxalat.

Von den Pentamminen sind bekannt: [1])

Das saure Sulfat: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\} SO_4H \,.\, H_2O$

» norm. Sulfat: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 SO_4$

» saure Oxalat: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 C_2O_4\,4\,C_2H_2O_4$

» norm. Oxalat: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 C_2O_4$

» saure Jodid: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\} J \,.\, HJ$

» norm. Jodid: $\left\{ Co \begin{matrix} \diagup (NH_3)_5 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} \right\} J \,.\, 1^1/_2 H_2O$

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie 11—418.

Das saure Bromid: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Br \cdot HBr$

» norm. Bromid: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Br \cdot 1^1/_2\ H_2O$

» saure Chlorid: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Cl \cdot HCl$

» saure Nitrat: $\left\{ Co \begin{matrix} NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} NO_3 \cdot HNO_3$

» Chloroplatinat: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Pt\,Cl_6\ 2\,H_2O$

Die sauren Verbindungen entstehen nach *Jörgensen*, wenn man Roseooxalat und Oxalsäure auf dem Wasserbade in wässeriger Lösung einige Zeit erhitzt und nach Abkühlung die betreffende Säure zusetzt.

Die normalen Verbindungen entstehen aus den sauren durch Neutralisieren mit Ammoniak. Das Chloroplatinat von Jörgensen stimmt nicht mit demjenigen, das Gibbs erhielt. Nach Jörgensen muss der Verbindung von Gibbs folgende Formel zugeschrieben werden:

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ H_2O \end{matrix} \right\}_2 \begin{matrix} C_2O_4 \\ (PtCl_6)_2 \end{matrix} > 6\,H_2O$$

also ein Doppelsalz von Roseooxalat und Roseoplatinchlorid. Das saure Sulfat löst sich beim Erwärmen mit halb conc. HCl mit violetter Farbe unter gleichzeitiger Abscheidung von Chloropurpureokobaltchlorid.

Von *Sörensen* [1]) sind einige komplizierte Oxalatopentammine erhalten worden, die er aus dem sauren Kaliumoxalopentamminkobaltid-Kobaltidoxalat:

$$\left[KH\,[Co\,(NH_3)_5\,C_2O_4]\right]\,(C_2O_4)_3\,Co\,2\,H_2O$$

darstellt. Diese Verbindung, die für sich erhalten wurde, durch Zusetzen einer Lösung von Kaliumkobaltidoxalat zu einer 40 ° warmen Lösung von sauren Oxalatopentamminkobaltidoxalat, kann aufgefasst werden als Doppelsalz von Oxalatooxalat, Kobaltioxalat und saurem Kaliumoxalat

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ C_2O_4\end{matrix}\right)_2 C_2O_4\,.\,Co_2\,(C_2O_4)_3\,:\,2\,KHC_2O_4\,.\,4H_2O$$

Das durch ihn gleichfalls erhaltene Oxalopentamminkobaltid-kobaltidoxalat

$$[Co\,(NH_3)_5\,C_2O_4]_3\,(C_2O_4)_3\,Co\,6\,H_2O$$

wäre demgemäss diese Konstitution zu erteilen

$$3\left(\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ C_2O_4\end{matrix}\right)_2 C_2O_4\right).\,Co_2\,(C_2O_4)_3\,12\,H_2O$$

dem Oxalopentamminkobaltid-kobalto-oxalat

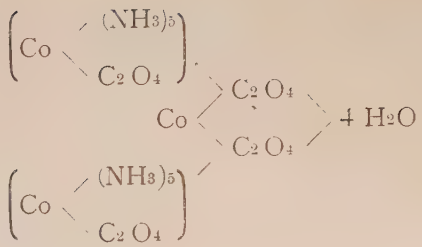
$$[Co\,(NH_3)_5\,C_2O_4]_2\,(C_2O_4)_2\,Co\,4\,H_2O$$

diese Konstitution

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ C_2O_4\end{matrix}\right)_2 C_2O_4\,.\,Co\,C_2O_4\,.\,4\,H_2O$$

oder vielleicht

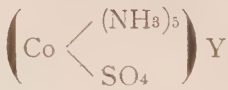
[1]) Studier over Koboltidoxalater, pag. 92.



Alle diese Doppelsalze gehen mit halb verdünnter HCl in Lösung unter Farbenänderung und nachherigem Ausscheiden von Chloropentamminkobaltchlorid.

Die Oxalatopentammine sind gelbrote bis hochrote sehr beständige Verbindungen, die bei 100 ° ihr Krystallwasser verlieren, und an der Luft wieder aufnehmen. Das saure Sulfat krystallisiert bei derselben Darstellungsweise entweder mit einem oder zwei Moleküle Krystallwasser; wahrscheinlich ist dasjenige mit 2 Mol. Wasser zuerst in der Kälte auskrystallisiert.

Sulfatopentammine.



Als Repräsentanten dieser Klasse treten uns das saure und normale Sulfat, Bromid, Nitrat und Chloroplatinat als violett bis rotviolette, schön krystallisierte Salze entgegen. Diese halten zwar ein stundenlanges Erwärmen bis 100 ° ohne Zersetzung aus, wie das Bromid und Chloroplatinat, erweisen sich jedoch unbeständiger als die Oxalatoverbindungen, indem sie alle in wässriger Lösung nach einigem Stehen ihre Sulfatogruppe abdissocieren.

Jörgensen fand, wie auch *Gibbs* und *Genth*, dass man bei passender Behandlung des Chloropurpureokobaltchlorids mit conc. H_2SO_4 in der Wärme ein saures Sulfatopurpureokobaltsulfat von folgender Formel erhält:

$$(Co_2\ 10\ NH_3) \begin{matrix} 2\ SO_4 \\ 2\ SO_4H \end{matrix} 4\ H_2O$$

Jörgensen gibt diesen Verbindungen folgende Konstitution:

$$Co_2 \begin{cases} \left.\begin{matrix} O \\ H_3N - H_3NO \end{matrix}\right\} SO_2 \\ H_3N - H_3N - H_3N - OSO_2OH \\ H_3N - H_3N - H_3N - OSO_2OH \\ \left.\begin{matrix} H_3N - H_3N - O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \end{cases}$$

Er führt als Beweis dafür an:

1. Das Salz reagiert stark sauer,

2. fällt man die wässerige Lösung mit Weingeist, so geht $^1/_4$ der Säure in Lösung und es scheidet sich ein neutrales Salz ab:

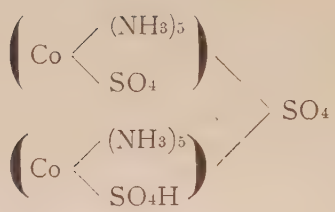
$$\left(Co \begin{matrix} NH_3\ 5 \\ SO_4 \end{matrix}\right)_2 SO_4$$

Nach obigen Thatsachen könnte dieser Verbindung auch nachfolgende Formel zukommen:

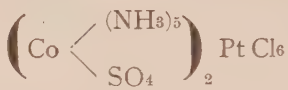
$$SO_4\,(Co_2\ 10\ NH_3) \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4H \end{matrix}$$

oder strukturchemisch:

[1]) Journal f. prakt. Chemie (2) 31—262.



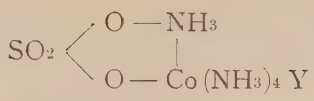
Da sie aber mit H_2PtCl_6 ein Salz



gibt, welche Verbindung sowohl aus dem sauren Sulfat mit H_2PtCl_6, als aus dem neutralen mit Na_2PtCl_6 erhalten werden kann, so folgt daraus, dass die Base 2- und nicht 4-säurig ist; daher 2 SO_4-Gruppen, die mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen, dem positiven Radikal angehören, während die zwei sauren Sulfatgruppen, wie *Jörgensen* in all seinen Metallammoniakverbindungen annimmt, durch eine Ammoniakkette mit dem Metallatom verbunden sind, d. h. als Jon wirken. Wie in den analogen Oxalatopentamminen denkt er sich, der bivalenten Natur der Sulfatogruppe gemäss, eine gleichzeitige Bindung von SO_4 an Kobalt und Ammoniak.

Das saure Sulfat gibt mit NH_4NO_3 ein Nitrat $(SO_4)_2\,(Co_2\,10\,NH_3)\,2\,NO_3$. Da nun die Lösung dieses Nitrats nicht durch $BaCl_2$ gefällt wird, so müssen die 2 SO_4-Gruppen dem Radikale angehören, was mit obiger Konstitution vereinbar wäre.

Später gibt *Jörgensen* diesen Verbindungen gleiche Konstitution wie den Oxalatopurpureoverbindungen, indem er annimmt, dass ein NH_3-Molekül anders gebunden ist, wie die 4 anderen

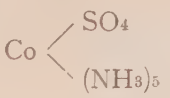
[1]) 

Werner[2]) zeigt durch die Leitfähigkeit an, dass der SO_4-Rest dem Komplex zugehört, ohne Berücksichtigung, ob der Schwefelsäurerest nach dieser Art:

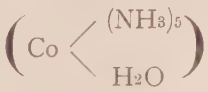
gebunden ist. Da die Leitfahigkeit binärer Elektrolyte von $v = 32$ bis $v = 1024$ um etwa 10 Einheiten zunimmt und das Bromid und Nitrat folgendes zeigt:

Bromid	μ_{32} = 79,34	34,9 Dift.	
	μ_{1024} = 114,2		
Nitrat	μ_{32} = 78,63	22,97 »	
	μ_{1024} = 101,60		

so ist wahrscheinlich, dass das Jon



sich mit der Verdünnung zum Teil hydratisiert unter Uebergang in Aquopentamminen



Das saure Sulfat zeigt ähnliches Verhalten wie das saure Sulfat der Oxalatoreihe, da es mit HCl erwärmt,

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 11—418.
[2]) Zeitschrift für phys. Chemie, 21.

auch Chloropurpureochlorid gibt, und mit conc. NH_3 das norm. Sulfat, obwohl nur oberflächlich. Das norm. Sulfat ergibt sich also unbeständig; in gesättigter, wässriger Lösung scheidet es nach und nach Roseokobaltsulfat aus.

Als weniger beständige, durch ihr Bestreben Doppelsalze zu bilden, oft sehr komplizierte Verbindungen, erscheinen die von *Hofmann*, *Vortmann* und *Magdeburg* und später auch von *Werner* beschriebenen.

Sulfitopentamminkobaltverbindungen

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Y$$

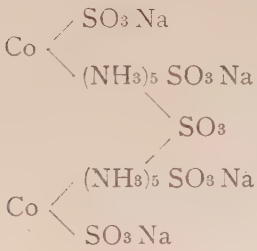
Die Sulfitogruppe ist, obwohl sie direkt am Metall gebunden ist, nicht so fest im Komplex wie z. B. die Oxalato- oder Nitritogruppe. Nach längerem Einwirken von Mineralsäuren tritt die SO_3-Gruppe aus, unter teilweiser Reduktion von Kobalti- zu Kobaltosalz. Ueberhaupt zeigen diese Verbindungen in wässriger Lösung eine geringe Beständigkeit, was *Werner* hierdurch erklärt, dass das dreiwertige Kobalt das Bestreben hat, leicht in den zweiwertigen Zustand überzugehen, und dass SO_2 sich gern oxydiert.

Als die beständigsten Repräsentanten dieser Reihe treten uns die doppelsalzartigen Verbindungen entgegen, wahrscheinlich durch die Fähigkeit, Verbindungen zu geben, die sich von der asym. Formel $HO—SO_2—H$ ableiten. *Werner* nimmt in diesen Verbindungen eine direkte Bindung zwischen S und dem Metallatom an.

[1]) $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)_2 SO_3 . 2\,Na_2SO_3$

$\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)_2 SO_3 . 3\,Na_2SO_3$

und gibt der erstgenannten Verbindung folgende Konstitution:



[2]) Von den normalen Pentamminen sind bekannt: das Sulfit, Chlorid, Bromid und Nitrat. Es sind gelbe bis braungelbe Verbindungen, welche die Tendenz haben, leicht Halogenwasserstoffsäure zu addieren und dabei überzugehen in leuchtendrot gefärbte, unbeständige saure Salze. Das Chlorid gibt z. B. beim Verreiben mit HCl

[3]) $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right) Cl . HCl$ oder $\left(Co\begin{matrix}SO_3H\\(NH_3)_5\end{matrix}\right) Cl_2$

Vortmann und *Magdeburg* erhielten das Sulfitosulfit [4]) mit 3 Mol. Krystallwasser; *Werner* [5]) stellte dasselbe Salz

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—398.
[2]) » » » » 16—398.
[3]) » » » » 16—398.
[4]) B. Berichte 22—2630.
[5]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—403.

mit 2 Mol. Krystallwasser dar. Das Doppelsalz von Sulfit und Natriumsulfit

$$\left(\mathrm{Co}\begin{array}{l}\mathrm{SO_3}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{array}\right)_2\mathrm{SO_3} + 2\,\mathrm{Na_2SO_3} + \mathrm{H_2O}$$

erweist sich in wässriger Lösung als unbeständig; in trockenem Zustand zersetzt es sich an der Luft unter Braunfärbung.

Carbonatopentammine

$$\left(\mathrm{Co}\begin{array}{l}(\mathrm{NH_3})_5\\\mathrm{CO_3}\end{array}\right)\mathrm{Y}$$

Auch das Kohlensäureradikal ist befähigt, ein Ammoniakmolekül im Komplex $Me(NH_3)_6$ zu ersetzen unter Bildung von Carbonatopentamminen. Der Carbonatorest ist noch schwächer im Radikal gebunden wie die Sulfitogruppe. Sogar sehr verdünnte Säuren treiben schon in der Kälte die Kohlensäure aus unter Zersetzung der Verbindung. *Vortmann* und *Blasberg*,[1]) die zuerst diese Carbonatoverbindungen darstellten, fassten sie als reine Carbonate auf.

Jörgensen[2]) behauptet auf Grund seiner Untersuchungen, dass es keine Sulfato- etc. Carbonate sind, sondern Carbonatoverbindungen. *Werner* ist derselben Ansicht und die Untersuchungen, die ich über die Pentammine machte, bestätigen es.

[1]) B. Berichte 22—2649.
[2]) Zeitschrift für anorg. Chemie 2—279.

Jörgensen fand eine Stütze für seine Ansicht noch darin, dass das von *Vortmann* dargestellte Nitratosulfat

$$Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2(SO_4)_2\ 2\ H_2O$$

gar nicht auf demselben Wege erhalten wurde, wie das seinige. Er fasst also die Verbindungen auf als Carbonatotetramminpurpureosalze. Demgemäss sind auch die Salze, die aus der ungenügend durch Luft oxydierten Lösung des Tetrammins ausfallen, als Carbonatopentammine aufzufassen. Das Carbonatosulfat, das, obwohl schwer, durch *Vortmann* mit Alkohol erhalten worden ist, habe ich unter keinen Bedingungen machen können; sogar beim Verdunsten über Schwefelsäure im Dunkeln zersetzt es sich und es blieb eine dunkelrot bis schwarze zähe Masse zurück.

Oxalatotetrammine

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Y$$

Durch Substitution von 2 NH_3 durch Oxalsäure gelangt man zu den Mono- und Dioxalatotetramminen. Repräsentanten dieser zweiten Klasse, worin also jede Oxalsäuregruppe eine Koordinationsstelle einnimmt, sind bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Die Monooxalatotetrammine dagegen sind eingehend untersucht und wie die Oxalatopentammine sehr beständige Verbindungen, die den Oxalsäurerest sehr fest im komplexen Radikal gebunden enthalten. Er ist nicht durch Kalksalze nachzuweisen; sogar ein 24stündiges Stehenlassen mit Calciumoxalat erzeugt in diesen Lösungen noch keine Trübung:

[1]) Von diesen Verbindungen sind bekannt:

Das Chlorid $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Cl$

» Sulfat $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 SO_4\ 2\,H_2O$

Das Chloroplatinat $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 Pt\,Cl_6\,H_2O$

» Chloroplatinit $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 Pt\,Cl_4\ 1^1/_2\,H_2O$

Das Oxalat $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right)_2 C_2O_4$

Das Aquotetramminchlorid diente als Ausgangsmaterial, indem es eine halbe Stunde mit Oxalsäure auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die andern Salze werden direkt aus dem Chlorid beim Behandeln mit den betreffenden Säuren erhalten.

Löst man das Chlorid in kalter conc. H_2SO_4 und lässt unter Abkühlen conc. HCl zutropfen, dann entsteht Praseochlorid.

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} Cl + 2\,HCl = \left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Cl + H_2C_2O_4$$

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 11—416.

Umgekehrt geht das lufttrockene Praseochlorid mit Oxalsäure wieder über in das Oxalatochlorid:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + C_2H_2O_4 = \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\C_2O_4\end{matrix}\right]Cl + 2\,HCl$$

Das Oxalatochlorid kann längere Zeit auf dem Wasserbade mit $NaNO_2$ und Essigsäure erhitzt werden, ohne dass Flavo- oder Croceoverbindungen entstehen, wie dies bei Aquotetrammin-, Chloropurpureo- oder Praseochlorid der Fall ist. Das Chlorid wird durch Ammoniak nicht zersetzt, und gibt mit frisch gefälltem Ag_2O geschüttelt, das Hydrat. Das Sulfat verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser; die anderen Verbindungen dieser Reihe sind beständiger in dieser Hinsicht und verlieren nur Spuren Wasser.

Analog zusammengesetzt und von ungefähr gleichem Verhalten sind die

[1] **Oxalatodiäthylendiaminverbindungen** $\left\{Co\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right\}X$

en = Aethylendiamin

die statt 4 NH_3 2 Aethylendiamingruppen enthalten.

Das Chlorid, das auch hier als Ausgangsmaterial diente, kann, wie das Chlorid der oben beschriebenen Reihe, aus dem Praseochlorid durch Kochen dieses letzteren in wässeriger Lösung mit krystallisierter Oxalsäure erhalten werden, bis die grüne Farbe des Praseo-

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 21—145.

chlorids in eine rote übergegangen ist. Die abgekühlte Lösung gibt mit Alkohol das verlangte Chlorid, das, um es ganz rein zu erhalten, noch einige Mal mit conc. HCl zusammengerieben wird. Aus heissem Wasser krystallisiert es in Form dünner, roter Blättchen aus. Es kann bis 130 ° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; conc. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter völliger Zersetzung ein.

Die freie Base ist nur in Lösung bekannt und aus dem Chlorid erhalten durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd. Die Lösung verhält sich wie eine starke Base, indem sie CO_2 aus der Luft anzieht, Metallhydroxyde aus Salzen von Zink, Kupfer etc. fällt und stark alkalisch reagiert.

Das Nitrat ist in 2 Formen bekannt; oberhalb 30 ° krystallisiert es ohne Wasser in Form dunkelroter, körniger Krystalle, unterhalb 30 ° mit 2 Mol. Krystallwasser in blassroten kugelförmigen Aggregaten aus. Die erste Form ist die beständigere und geht beim Stehen unter Wasser in die wasserhaltige Form über.

[1]) Auch von den Tetramminen sind durch *Sörensen* ähnliche doppelsalzartige Verbindungen dargestellt worden, wie von den Pentamminen. Als Ausgangsmaterial diente das Kalium-di-Oxalatotetramminkobaltid-kobaltidoxalat:

$$\left(K\left(Co\begin{matrix}C_2O_4\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)_2\right)(C_2O_4)_3\,Co\,.\,2H_2O$$

eine sehr kompliziert zusammengesetzte Verbindung, die sich aber einfacher gestalten lässt, wenn man sie in Doppelsalzform schreibt:

[1]) Studier over Kobaltidoxalater, pag. 126.

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 C_2O_4 . K\,Co\,(C_2O_4)_2\,2\,H_2O$$

Die Ag- und Ba-Salze werden hieraus mit den entsprechenden Salzen gewonnen und es kommen ihnen folgende Formeln zu:

$$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 C_2O_4 . Ag\,Co\,(C_2O_4)_2\,2\,H_2O$$

und $$\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\}_2 C_2O_4 . 2\,Ba\,C_2O_4 . Co_2\,(C_2O_4)_3\,4\,H_2O$$

Alle diese Salze geben bei Behandlung mit verdünnter HCl Oxalatotetramminkobaltchlorid.

Von den **Sulfitotetramminen**

$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix} \right) Y$$

sind bekannt die Na- und NH_4-Salze

[1])

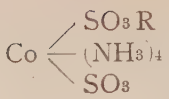
$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix} \right) SO_3\,Na\ 1\ aq.$$

$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix} \right) SO_3\,Na\ 2\ aq.$$

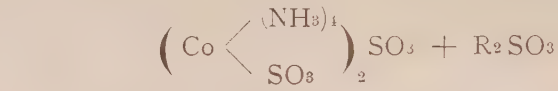
$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix} \right) SO_3\,NH_4$$

Mehr in den Vordergrund treten die Doppelsalze, die von Na, K, Rb und NH_4 bekannt sind.

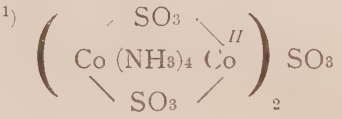
[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—393.



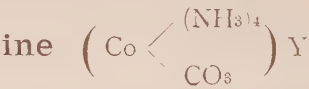
die aber auch so aufgefasst werden können



Vortmann und *Magdeburg* beschrieben eine Verbindung



die sie mit 8 Mol. Krystallwasser annahmen; auch das analoge Natronsalz ist dargestellt worden.

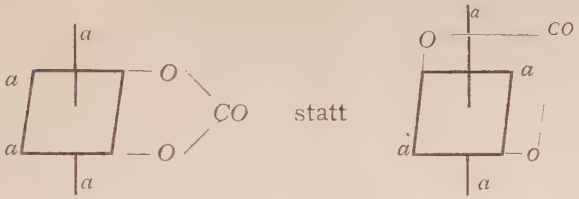
Carbonatotetrammine 

In ihrem Verhalten ähneln sie den Carbonatopentamminen, indem sie ebenso leicht wie diese die Carbonatogruppe abgeben. *Jörgensen* rechnet die Carbonato-, Flavo- und Praseoverbindungen zu einer Reihe. *Werner* nimmt dagegen an, dass die Praseoverbindungen einer isomeren Reihe angehören, da die Carbonatoverbindungen ebenso leicht in Flavo-, wie die Praseo- in Croceoverbindungen überzuführen sind. Diese Isomerie ist zurückzuführen auf cis-trans-Isomerie.

Wie bei den C- und Pt-Verbindungen die cis-Verbindungen die unbeständigeren, die trans-Verbindungen die beständigeren sind, so würde man in Analogie dazu

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—401.

für die unbeständigeren Violeoformen die cis-, für die Praseoverbindungen die trans-Stellung annehmen können. Noch auf anderem Wege gelangt *Werner* für die Carbonatoverbindungen zu der cis-Form, resp. Violeoform. Wie bei den ungesättigten C-Verbindungen die cis-Verbindungen leicht Ringschluss geben, so wäre der Ringschluss bei den Carbonatotetrammminen gleichfalls auf cis-Stellung der Carbonatogruppe zurückzuführen; also:



a = Ammoniak

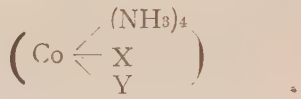
[1]) Von den Tetramminen sind bekannt das Nitrat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Jodid, Carbonat und Oxalat.[2]) Sie gehen leicht in Tetramminroseosalze über; wird z. B. fein zerriebenes Bromid in Wasser gelöst und tropfenweise mit halb verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, bis die CO_2-Entwicklung aufhört, dann entsteht Tetramminroseokobaltbromid

$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ (H_2O)_2 \end{matrix} \right) Br_3$$

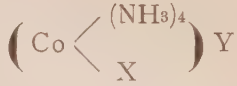
Das Nitrat geht in wässeriger mit HNO_3 angesäuerter Lösung auf Zusatz von $NaNO_2$ und Erhitzen über in Flavokobaltnitrat

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 2—329.
[2]) Studier over Kobaltid-oxalater, Sörensen, pag. 110.

Elektroneutrale Diacidotetrammine



Tritt bei den Monoacidotetramminen

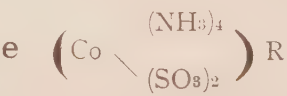


der einwertige Säurerest y auch noch im Komplex ein, dann erhält man das elektroneutrale, d. h. in keinen Jonen dissociertes Diacidotetrammin.

Von dieser Reihe ist nur ein Repräsentant bekannt: das Nitritosulfitotetramminkobalt

[1])

das aus $Co_2(NH_3)_9H_2O(SO_3)_3$ 2 H_2O mit $NaNO_2$ entsteht.

Disulfitotetrammine 

[2]) Von dieser Reihe sind nur die Salze der Alkalien und das des Ammoniums bekannt. Das letztere diente als Ausgangsmaterial für die anderen Salze und entsteht

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—393.
[2]) » » » » 16—398.

in Form grosser brauner Prismen, bei Einwirkung von festem Natriumbisulfit auf ammon. Kobaltchlorürlösung. Neben den schon oben beschriebenen, von *Werner* dargestellten Doppelsalzen von Li- und Cs, sind auch die von *Vortmann* und *Magdeburg* erhaltenen Verbindungen

[1]) $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Ba_3\ 7H_2O$ und
$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Ba_2(NH_4)_2\ 7H_2O$

wahrscheinlich Doppelsalze mit $BaSO_3$ und $(NH_4)_2SO_3$

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right)_2 Ba + 2\,BaSO_3 + 7\,H_2O \text{ und}$$

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right)_2 Ba + BaSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 7\,H_2O$$

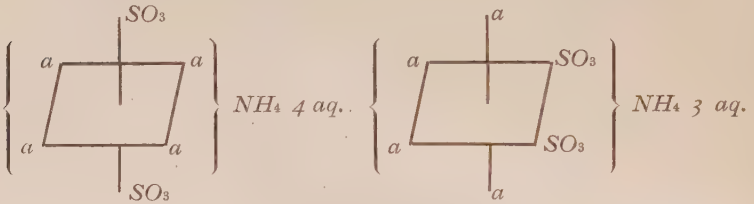
Nach *Hofmann* und *Jenny*[2]) existieren 2 isomere Tetrammine von der Formel

$[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ 3 aq. und
$[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ 2 aq.

die aus Carbonatotetramminkobaltchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfit erhalten werden. Die beiden isomeren Ammonsalze verhalten sich Schwefelsäure und Salzsäure gegenüber anfänglich verschieden, was die Farbe anbetrifft; schliesslich bildet sich aus beiden Verbindungen Praseochlorid. Auch in Krystallform, Löslichkeit und Beständigkeit verhalten sie sich verschieden. Dass SO_3-Isomerie vorliegt, ist unwahrscheinlich, da sie sich SO_3-Reagentien gegenüber gleich verhalten. Die Isomerie muss also in der verschieden

[1]) B. Berichte 22—2630.
[2]) » » 1901—3857.

räumlichen Lagerung zu suchen sein. In Vergleich mit den von *Werner* untersuchten Tetramminen ergibt sich für die gelbroten Prismen die 1—6, für die braunen die 1—2-Stellung.



Disulfitotetramminkobaltammon.

(1—6) gelbe Modif. (1—2) braune Modif.

Auch 2 Natronsalze sind von *Hofmann* und *Reinsch* aufgefunden worden

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right) Na\ 2\ aq.$$ [1] und $$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right) Na + aq$$

die bei der Darstellung nebeneinander entstehen.

[2]) Auch *Werner* erhielt die braune Modifikation durch Einwirkung von Natronlauge auf

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right) NH_4\ 3\ aq.$$

Schwefelsäure löst das Salz mit rotvioletter Farbe, rauchende Salzsäure gibt erst eine blaugelbe Lösung, die dann blaurot und schliesslich blau wird. Nach einigen Stunden scheidet sich Praseo- neben Violeochlorid aus. Das braune Sulfit soll die 1—2-Modifiation sein.

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—414.
[2]) » » » » 16—412.

[1]) Auch das Na-Salz mit 3 Mol. Wasser ist als in langgestreckten, rotbraunen Nadeln krystallisiert bekannt. Das dritte Wassermolekül entweicht schwer; es verhält sich H_2SO_4 und HCl gegenüber wie das Salz mit 2 aq. Das Na-Salz mit 4 aq. verhält sich in Bezug auf diese Säuren ganz anders; [2]) dasjenige mit 1 Mol. Wasser wurde von *Hofmann* und *Reinsch* erhalten durch mehrtägiges Behandeln von $Co_2(NH_3)_9H_2O(SO_3)_3\ 2H_2O$ mit einer von NH_3 übersättigten Lösung von Natriumbisulfit. Temperatur und das Arbeiten in verschiedenen Lösungen haben aber einen wichtigen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. In saurer Lösung entsteht aus Carbonatotetrammin und Ammonsulfit ein schön violettes saures Sulfit

$$\left(Co\begin{<}{(NH_3)_4}{CO_3}\right) SO_4H,$$

während mit ammon. Natriumsulfit beim Erhitzen der Lösung bis zum Sieden folgendes entsteht:

$$\left(Co\begin{<}{(NH_3)_3}{(H_2O)_2}{SO_3}\right) SO_3Na\ 5\ aq.$$

also ein Sulfitodiaquotriamminkobaltnatriumsulfat. So ist es in dunkelgelben rhombischen Krystallen erhalten worden.

Triamminverbindungen $\left(Co\begin{<}{(NH_3)_3}{X}{Y}\right)$

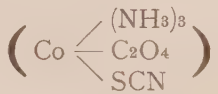
Diese Verbindungen sind aus den Acidotetramminen abzuleiten, wenn der in zweiter Sphäre erhaltene Säure-

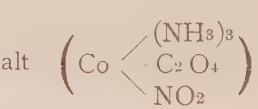
[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16—394.
[2]) » » » » 16—377.

rest im Komplex eintritt unter Verdrängung eines Ammoniakmoleküls

Es sind wie die Sulfitonitritotetrammine ebenfalls elektroneutrale Verbindungen. Zu dieser Klasse gehören:

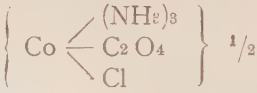
[1]) das Oxalatorhodanatotriamminkobalt



[2]) das Oxalatonitritotriamminkobalt 

[3]) das Oxalatosauresoxalatotriamminkobalt

[4]) das Chloro-oxalatotriamminkobalt



Das Chloro-oxalatotriammin stellt ein indigoblaues, in Wasser unlösliches Salz dar, das von *Jörgensen* zuerst erhalten wurde durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrosalz. Analog dem Chloro-oxalatotriammin von

[1]) Bindschedler, Dissertation Zürich 1901.
[2]) Zeitschrift für anorg. Chemie 15—164.
[3]) Studier over Kobaltidoxalater, Sörensen, pag. 176.
[4]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 11—434.

Jörgensen ist das von *Werner* aufgefundene, in Wasser unlösliche Nitrooxalatotriamminkobalt.

Für das Oxalatorhodanatokobalt ergeben sich zwei Möglichkeiten, je nach der Konstitution des Rhodanrestes. Die vollständige Zerstörung bei der Oxydation durch Chlor hat aber bewiesen, dass hier eine Rhodanatoverbindung vorliegt.

Oxalatodiamminverbindungen.

In diesen Verbindungen gehört das von *Jörgensen* aus Ammoniumdiamminkobaltnitrat und Oxalsäure dargestellte braune Krystallpulver, das über Schwefelsäure getrocknet, folgende Formel ergibt:

[1]) $Co_4(NO_2)_6(C_2O_4)_3(NH_3)_7(H_2O)_6$

Da es mit $AgNO_3$ ein Silbersalz gibt, nimmt *Jörgensen* an, dass ein NH_3 als Ammon vorhanden, und ein Kobaltatom zweiwertig ist:

$$Co_4(NO_2)_6(C_2O_4)_3(NH_3)_6(NH_4)(H_2O)_6$$

Es gelang ihm, dieses Co-Atom quantitativ nachzuweisen, indem mit NaOH ein grünlichblauer Niederschlag entsteht, der beim Erwärmen mit wenig Natronlauge bei Luftabschluss zu blassrotem Kobaltoxydulhydrat wird; eine Reaktion, die dreiwertiges Kobalt nicht gibt. Die anscheinend so komplizierte Verbindung stellt sich also heraus als Doppelsalz:

$$\left\{ Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_2\\C_2O_4\end{matrix} \right\} NH_4 \cdot \left\{ Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_2\\C_2O_4\end{matrix} \right\}_2 Co \cdot 9\ aq.$$

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16.

Ammondinitrodiamminkobaltoxalat

[1]) $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_2 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right\} NH_4 \cdot H_2O$

wird aufgefasst als Ammonsalz der Säure

$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_2 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right) H$$

Dargestellt wird es aus Ammoniumdiamminnitrit und Oxalsäure. Die freie Säure wird aus dem Silbersalz mit norm. HCl gewonnen und erweist sich als sehr unbeständig; schon über Schwefelsäure zersetzt sie sich. Die Salze dieser Reihe sind beständige Verbindungen, die sogar erst bei 100 ° nur ein Teil ihres Krystallwassers verlieren. Das Ammonsalz löst sich unverändert in verdünnter HCl; unter Umrühren mit halbconc. HCl versetzt, tritt Gasentwicklung auf, indem es übergeht in das Ammonkobaltsalz:

$$4\,[(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_2\,C_2O_4]\,NH_4 + 5\,HCl =$$
$$[(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_2\,C_2O_4]_3 \begin{matrix} NH_4 \\ Co \end{matrix} + 5\,NH_4Cl + C_2O_4H_2$$
$$+ NO_2 + HNO_2$$

[2]) Mit conc. HCl ist die Reaktion wieder eine andere; es geht damit, ähnlich wie das Ammonkobaltsalz, unter olivengrüner Färbung in Diaquochloropraseochlorid über.

Sörensen stellte den Dioxalatodiamminkobaltwasserstoff dar

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 11—440.
[2]) » » » » 11—447.

[1] $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_2\\(\mathrm{C_2O_4})_2\end{matrix}\right)_3^{II}\mathrm{H\ Co\ 10\ aq.}$

aus Dichlordiaquodiamminchlorid und krystallisierter Oxalsäure. Ebenfalls wurde von ihm das schon oben erwähnte Ammonsalz erhalten, wie auch das Kaliumsalz, das gleichfalls mit 1 Mol. Wasser auskrystallisiert.

Aquotetrammine.

Die Aquotetrammine lassen sich, wie schon oben erwähnt, theoretisch von den Pentamminen ableiten durch Ersatz eines NH_3-Moleküls gegen Wasser. Dargestellt werden sie aber so nicht. Lässt man auf das Carbonatotetrammin Salzsäure einwirken, dann entsteht je nach der Concentration der angewendeten Säure Chloroaquotetramminchlorid oder Diaquotetramminchlorid

[2] $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{CO_3}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl} \xrightarrow[\text{dünnter HCl}]{\text{mit halb ver-}} \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{H_2O}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}$

$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\\mathrm{CO_3}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl} \xrightarrow[\text{dünnter HCl}]{\text{mit sehr ver-}} \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\(\mathrm{H_2O})_2\end{matrix}\right)\mathrm{Cl_3}$

Das Sulfitoaquotetramminammoniumsulfit entsteht ebenfalls aus dem Carbonatotetrammin durch längeres Einwirken einer ammon. Ammonbisulfitlösung.[3] Von dieser Reihe sind das Chlorid, Rhodanat und Cyanid, wie auch die freie Base dargestellt worden. Es sind im allgemeinen Verbindungen, die in ihren chemischen Eigenschaften den analogen Pentamminen ähneln.

[1] Studier over Kobaltidoxalater.
[2] Zeitschrift für anorg. Chemie, 2—280.
[3] » » » » 16—387.

Aquotriammine.

Die Oxalatoaquotriammine können als Tetrammine aufgefasst werden, in denen ein NH_3 durch H_2O substituiert ist. [1]) Von dieser Reihe ist das Chlorid, Sulfat und Dithionat von *Bindschedler* beschrieben worden.

Durch diesen Austausch von NH_3 gegen Wasser geht die Farbe von rot in rotviolett über; die Natur der Verbindungen ändert sich aber nicht, da sie gleichfalls beständige Salze bilden, die oftmals stundenlanges Erhitzen aushalten unter Verlust ihres Krystallwassers, ohne weitere Zersetzung. Die verschiedenen Glieder dieser Reihe wurden von *Bindschedler* erhalten aus dem von *Werner* dargestellten [2]) Oxalatodiaquotriamminkobaltnitrat, mit den betreffenden Salzen. Das Sulfat ist auch zugänglich aus dem Oxalorhodanatotriamminkobalt:

[3]) $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ C_2O_4 \\ SCN \end{matrix}\right)$

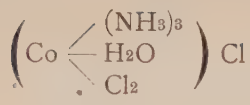
durch Oxydation mit Chlor.

Von den Disulfitoaquotriamminverbindungen, die zuerst durch *Hofmann* und *Jenny* erhalten wurden, sind dargestellt:

[4]) $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ (SO_3)_2 \end{matrix}\right) Na\ 2\ aq.$ und $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ (SO_3)_2 \end{matrix}\right) H\ 1aq.$

Das erste Salz bildet dunkelbraune Prismen und ist unbeständig, indem im Vacuum Ammoniak und Wasser entweichen. [5]) Mit Schwefelsäure und Salzsäure entsteht

[1]) Dissertation Zürich 1901.
[2]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 15—162.
[3]) Bindschedler, Dissertation Zürich 1901.
[4]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 16.
[5]) » » » » 16—394.

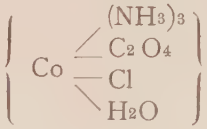


welches Chlorid aus dem zweiten Salz mit HCl ebenfalls gewonnen wird.

Diaquotriammine.

Das schon von *Werner* [1]) dargestellte Oxalatodiaquotriamminkobaltnitrat erhielt *Bindschedler* [2]) aus dem Oxalochlorotriamminkobalt mit conc. HNO_3 als prächtig carmoisinrote Nadeln. Das Bromid entsteht aus dem Nitrat auf Zusatz von conc. HBr als rubinrote, langgestreckte Prismen von ausgezeichnetem Seidenglanz, das im Gegensatz zu dem Pentamminbromid sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verliert.

Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrosalz erhielt *Jörgensen* das Oxalochlorotriamminkobalt als ein blaues, in Wasser unlösliches Pulver; aus der bei diesem Prozesse entstehenden roten Lauge isolierte *Bindschedler* das schon früher von *Werner* erhaltene Chlorooxalatoaquotriamminkobalt



als ein fein pulveriges violettes, in Wasser unlösliches Salz, indem er nach Entfernung der überschüssigen Oxalsäure die Lauge eindampfte und die resultierende Salzmasse mit Wasser auslaugte.

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, 15—162.
[2]) Dissertation, Zürich 1901.

Praktischer Teil.

Carbonatopentammine.

Veranlassung zu einer näheren Untersuchung dieser Carbonatopentammine bildeten die von *Vortmann* und *Blasberg* untersuchten Oktamincarbonate, die in den Berliner Berichten 22—2649 Erwähnung finden, und die angeblich unter folgenden Bedingungen entstehen:

»Man löst Kobaltnitrat, -Sulfat oder -Chlorid in »wenig Wasser auf, und giesst die Lösung in eine conc. »mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von käuf»lichem Ammoncarbonat; es bildet sich hiebei eine schön »violettrot gefärbte Flüssigkeit, durch welche man be»hufs Oxydation des Kobaltsalzes mehrere Stunden in »der Kälte einen mässigen Luftstrom einleitet. Nach »beendigter Oxydation dampft man die Flüssigkeit auf »dem Wasserbade zu einem kleinen Rest ein, und lässt »dann die Oktamminsalze auskrystallisieren. Bei der »Oxydation der ammoniakalischen Lösung entstehen zu»nächst Kobaltdecamminsalze, die erst beim Eindampfen »zu Salzen der Oktamminreihe übergehen. Die Dec»amminsalze scheiden sich auch bisweilen, wenn die »Salzlösung concentriert ist, in Krystalle aus. Sie sind »keine reinen Carbonate, sondern Nitrato-, Sulfato- oder

»Chlorocarbonate. Die Löslichkeit ist beim Nitratocar-»bonat geringer als bei den andern Salzen und es schei-»det sich daher leicht in Krystallen ab; das Sulfato-»carbonat konnte nur schwer durch Fällung mit Alkohol »erhalten werden, während das Chloridcarbonat nicht »dargestellt werden konnte.«

Wie ich schon in meinem theoretischen Teil erwähnte, ist *Werner* der Meinung, dass es keine Chlorocarbonate sind, wohl aber Carbonatchloride. Da *Vortmann* und *Blasberg* das Nitrat beim Arbeiten in sehr concentrierter Lösung und bei mässiger Oxydation erhielten, ohne aber die Mengenverhältnisse der an der Reaktion sich beteiligten Stoffe mitzuteilen, habe ich versucht, die Bedingungen, worunter das Nitrat entsteht, festzustellen.

Ich löste dazu 30 gr. $(NH_4)_2CO_3$ in der eben dazu benötigten Menge Wasser, und setzte zu dieser Lösung 80 ccm 20 % Ammoniak. Zu diesem Gemisch wurde eine concentrierte Lösung von 20 gr Kobaltnitrat gegossen. Der Niederschlag, der hierbei entstand, wurde durch Zusatz von mehr Ammoniak und Schütteln in Lösung gebracht. Die so entstandene Lösung war dunkelrot und schied bei Zimmertemperatur nach 2 Tagen eine geringe Quantität eines dunkelroten Salzes aus, das beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser rotbraune Prismen lieferte. Die Analyse ergab ein Verhältnis: Co : N = 1 : 5,7; wahrscheinlich also ein Gemisch von Pentammin und Tetrammin.

Leitet man aber durch die Lösung, die von den Krystallen abgegossen wurde, während 6 Stunden bei Zimmertemperatur einen mässigen Luftstrom und dampft

nachher bis auf ein kleines Volumen ein, dann krystalisiert ein Salz aus in purpurroten, spiessförmigen Kryställchen. Nachdem das Salz gereinigt war, wurde es analysiert und ergab ein Verhältnis Co : N = 1 : 5, demnach ein Tetramminnitrat; die Oxydation war also anscheinend zu weit gegangen.

Da aber das erst genannte, rotbraune Salz auch nicht immer unter den Bedingungen entsteht, worunter ich es zuerst bekam, so musste wohl einerseits die Concentration der gelösten Stoffe nicht gross genug, anderseits die Temperatur beim Auskrystallisieren von Einfluss sein auf die Bildung des Pentammins. Um aber mit möglichst concentrierten Lösungen zu arbeiten, löste ich 100 gr Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser; 100 gr. Ammoncarbonat in 150 ccm Wasser, eine Quantität, die nicht genügte, um alles zu lösen, und setzte hierzu 250 ccm 20 % NH_3, worauf vollständige Lösung eintrat. Die Lösung des Kobaltnitrats wurde wie vorhin dem Gemisch von $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 zugesetzt; die anfangs auftretende Trübung verschwand beim Schütteln. Von dieser Lösung wurde durch je 2 Portionen während einer Stunde Luft eingeleitet, durch 2 andere Portionen zwei Stunden, währenddem eine fünfte Portion bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen blieb. Die Farbe der mit Luft oxydierten Lösungen ging von dunkelrot in kirschrot über. Ueber Nacht krystallisierten aus allen 5 Portionen dunkelrote, zu Büscheln vereinigte Spiesschen. Die Krystalle aus der Lösung, die während 2 Stunden oxydiert war, schienen etwas grösser und dunkler als diejenigen aus den anderen Lösungen gewonnenen; beim einmaligen Umkrystallisieren aus warmem Wasser

waren aber die kleinen Unterschiede in Farbe und Grösse völlig verschwunden, und sie krystallisierten in roten blätterigen Kryställchen aus, die sich bei der Analyse als Pentammine erwiesen. Da das Verhältnis Co : N = 1 : 5,9 war, erschien mir das Pentammin noch nicht ganz rein, wahrscheinlich infolge einer geringen Zersetzung durch das warme Wasser unter Abscheidung von Kobaltoxyd.

Um zu sehen, welchen Einfluss die Temperatur auf das Auskrystallisieren des Pentammins hat, habe ich die Lösung in genau denselben Mengenverhältnissen gemacht, wie vorhin, also:

100 gr. Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser,
100 gr. Ammoncarbonat in 100 ccm Wasser, und
250 ccm 20 % Ammoniak.

Die Lösung wurde in zwei Portionen geteilt, die eine bei Zimmertemperatur, die andere im Eisschrank sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden wurde die obenstehende Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, die getrocknet und gewogen wurden. Die Ausbeuten zeigten keine Unterschiede.

Durch diese Untersuchungen hat sich also herausgestellt, dass das Nitrat unter folgenden Bedingungen am besten entsteht:

100 gr Kobaltnitrat werden in 50 ccm Wasser gelöst, und dies zu einer Lösung von 150 gr Ammoniumkarbonat in 150 ccm Wasser und 250 ccm 20 % Ammoniak gegeben. Das Gemisch gibt an der Luft nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur dunkelrote, zu Büscheln vereinigte spiessförmige Kryställchen. Ausbeute 68 gr.

Zur Reindarstellung wurden 5 gr in 50 ccm Wasser bei Wasserbadtemperatur gelöst, filtrirt und krystallisirt. Das Nitrat entsteht so in hellrothen glänzenden Krystallschüppchen.

Analyse:

0,1078 gr. Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem, schwachen Glühen 0,0588 gr. $CoSO_4$.

0,1042 gr. Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 27,4 ccm N bei 20° C. und 710 mm Barometerstand.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right)NO_3\ 1\ H_2O$

Co = 20,78 %	Gefunden: Co = 20,76 %
N = 29,58 %	N = 28,35 %

Die Analyse ergibt also ein Verhältnis Co : N = 1 : 5,75, währenddem das Verhältnis 1 : 6 sein muss. Das Pentammin ist also nicht ganz rein, wahrscheinlich infolge der Tatsache, dass beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser das Nitrat sich teilweise zersetzt unter Auftreten von Ammoniakgeruch und Abscheidung von Kobaltoxyd.

Bei einer andern Probe, bei der ich das Pentamminnitrat aus weniger heissem Wasser umkrystallisierte, ergab die Analyse folgende Zahlen:

Co = 20,9 %
N = 29,1 %

Ganz rein ist das Nitrat zu erhalten aus dem weiter unten beschriebenen Jodid, das bei der Analyse ein Ver-

hältnis Co : N = 1 : 5 ergab und also ein Pentammin ist. 5 gr Carbonatopentamminkobaltjodid werden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasssr gelöst, die Lösung filtrirt und hierzu eine conc. Lösung von 2,6 gr $AgNO_3$ zugesetzt. Nachdem das abgeschiedene Jodsilber abfiltrirt ist, gibt die Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr und scheidet auf Zusatz von 30 ccm Alkohol das Nitrat in roten glänzenden Krystallschüppchen ab. Das so abgeschiedene Salz wird mit Alkohol und Aether gewaschen (Ausbeute: 1,8 gr) und aus wenig Wasser (5 gr in 50 ccm) bei Wasserbadtemperatur umkrystallisiert. Das Nitrat verhält sich Säuren gegenüber sehr unbeständig, indem es unter Kohlensäureentwicklung in Zersetzung übergeht; diese Zersetzung tritt sogar mit verdünnten Sauren in kalter verdünnter Lösung des Nitrats auf.

Analyse:

0,0408 gr. Substanz ergaben: 0,0224 gr. $CoSO_4$. 0,0552 gr. Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20 ° und 726 mm.

Co = 20,90 %	berechnet	Co = 20,76 %
N = 29,22 %		N = 29,58 %

Kaliumquecksilberchlorid gibt mit dem Nitrat sofort einen sandigen Niederschlag; Ferrycyankalium beim Stehen ein braunes, amorphes Pulver; Ferrocyankalium einen rotbraunen, amorphen Niederschlag; Natriumplatinchlorid beim Stehen einen gelben, amorphen Niederschlag. Na Cl und NH_4Cl sind ohne fällende Wirkung.

Carbonatopentamminkobaltbromid.

Wird das weiter unten beschriebene Carbonatojodid in concentriert wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberbromid geschüttelt, dann erleidet es folgende Umsetzung:

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right)J + AgBr = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right)Br + AgJ$$

Die Lösung des so entstandenen Bromids wird vom Silberjodid abfiltrirt und gibt, wenn man sie über Schwefelsäure eindunsten lässt, hin und wieder Krystalle, die kein Jod mehr enthalten, sich aber bei der Analyse auch nicht als das reine Pentamminbromid erweisen. Oft zersetzt auch die Lösung, bevor das Bromid sich abscheidet. Rein wird das Bromid unter folgenden Bedingungen aus dem Nitrat erhalten:

Wird Carbonatopentamminnitrat in wenig Wasser gelöst und festes Bromkalium zugesetzt, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Bromid aus. Versuchsanordnung: 5 gr Carbonatopentamminnitrat werden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 5 gr festem Bromkalium versetzt. Auf Zusatz von Alkohol fällt nach kurzer Zeit das Bromid als ein dunkelrotes Krystallpulver aus. Ausbeute fast quantitativ.

Um es ganz rein zu erhalten, wird das Salz aus wenig Wasser von 60 ° umkrystallisiert; es entstehen so rote, quadratisch ausgebildete grosse Krystalle, wovon oftmals mehrere untereinander verwachsen sind.

Analyse:

0,0688 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0354 gr $CoSO_4$.

0,2718 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,1640 gr AgBr.

0,1762 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 38 ccm N bei 20 ° C. und 718 mm Barometerstand.

Berechnet für: $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right) Br\ 1\ H_2O$

Co	= 19,54 %	Gefunden: Co	= 19,58 %
N	= 23,18 %	N	= 23,25 %
Br	= 26,49 %	Br	= 25,68 %

Das Bromid ist schwerer löslich als das Nitrat, zeigt Sauren gegenuber dieselbe Beständigkeit wie dieses und lässt sich nicht ohne Zersetzung bis 80 ° erhitzen, weshalb keine direkte Wasserbestimmung vorgenommen werden konnte.

Carbonatopentamminkobaltjodid.

Wird eine Lösung von Carbonatopentamminnitrat mit einem Ueberschuss von festem Jodkalium behandelt, so entsteht das Jodid, das auf Zusatz von Alkohol als ein dunkelrotes Krystallpulver ausfällt. Beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser erhält man das Jodid in roten, unregelmässig gebildeten Tafeln. Das Jodid ist wie das Bromid sehr leicht löslich in Wasser, und zeigt sich Säuren und Wärme gegenüber ebenso unbeständig wie die andern Salze dieser Reihe.

Versuchsanordnung: 2 gr Nitrat werden auf dem Wasserbade in 20 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung 2,5 gr KJ zugesetzt. Das Jodid fällt auf Zusatz von Alkohol fast quantitativ aus.

Analyse:

0,2008 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0892 gr $CoSO_4$.

0,1270 gr ergaben 0,0568 gr $CoSO_4$.

0,1762 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 33 ccm N bei 21,5 ° C. und 722 mm Barometerstand.

0,0954 gr ergaben 23,2 ccm N bei 17,5 ° C und 728 mm.

0,2056 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,1384 AgJ.

0,0856 gr gaben 0,0586 AgJ.

Berechnet für: $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right) J \cdot 1\, H_2O$

Co	= 16,9 %	Gefunden: Co	= 16,9 —17,02 %
N	= 20,05 %	N	= 19,92—20,1 %
J	= 36,39 %	J	= 36,37—36,98 %

Carbonatopentamminkobaltdithionat.

Wird eine gekühlte wässrige Lösung des Carbonatopentamminnitrats mit einer Lösung von Natriumdithionat behandelt, dann fällt das Dithionat als ein rotes Krystallpulver aus.

Versuchsanordnung: 5 gr Carbonatopentamminnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und gekühlt. Zu dieser wird eine Lösung von 3,5 gr $Na_2S_2O_6$ in 14 ccm Wasser ebenfalls gekühlt zugesetzt Durch Reiben mit einem Glasstabe am Rande des Becherglases scheidet sich sofort das Dithionat ab als ein rotes Pulver, das abgesaugt und mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen wird.

Analyse:

0,0740 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0346 gr $CoSO_4$.

0,0588 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,0490 gr $BaSO_4$.

0,0774 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 15,2 ccm N bei 18,5 C. und 726 mm Barometerstand.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right)_2 S_2O_6 \cdot 5\,H_2O$ (658)

Co	= 17,93 %	Gefunden: Co	= 17,80 %
N	= 21,28 %	N	= 21,56 %
J	= 9,70 %	J	= 11,44 %

Eine Kohlensäurebestimmung vom Salze ergab viel zu niedrige Zahlen (im Mittel 6,38 % statt 13,37 %).

Lässt man aber ein Gemisch von obigen zwei Lösungen stehen, ohne mit einem Glasstabe zu rühren, dann scheidet sich je nach der Temperatur der Umgebung, nach kürzerer oder längerer Zeit, ein rotes Krystallpulver aus; am schnellsten, wenn man die Lösungen

der Komponenten vorher in Eis kühlt und das Gemisch an einem kühlen Orte hinstellt. Bei höherer Temperatur scheidet es sich erst nach 24 Stunden in schlechter Ausbeute ab, oder oftmals gar nicht. Waschen mit Eiswasser, Alkohol und Aether, Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol, gab keine Verbindung von konstanter Zusammensetzung.

Auch ergab eine Kohlensäurebestimmung nach *Fresenius* viel zu niedrige Zahlen und war der Schwefelgehalt im Vergleich zu Kobalt und Stickstoff zu hoch, so dass es mir nicht gelungen ist, auf diese Weise ein reines Dithionat zu erhalten.

Das Chlorid habe ich ebenso wenig wie *Vortmann* und *Blasberg* darstellen können. Ein Versuch, es auf ähnliche Art zu bekommen, wie das Jodid — aus einer wässerigen Lösung des Nitrats mit festem NaCl und nachherigem Ausfällen mit Alkohol — ergab ein negatives Resultat. Auf Zusatz von Alkohol erstarrt das ganze zu einem Brei von hellroten Krystallblättchen, die beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser sich als das Nitrat erweisen und auch nicht eine Spur Chlor enthalten.

Auch aus dem Jodid durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid und nachherigem Abfiltrieren des entstandenen Jodsilbers, habe ich das Chlorid, seiner zu grossen Löslichkeit wegen, nicht erhalten können. Beim Eindunsten zur Trockene über Schwefelsäure resultiert ein Krystallkuchen, der bei der Analyse sich schon als ein Chlorid erweist, jedoch im Verhältnis zu Co und N zu wenig Chlor enthält.

Ebenfalls habe ich das Sulfat, das von den oben genannten Autoren, wenn auch schwer, doch erhalten

wurde, selbst nicht darstellen können. Schüttelt man eine Lösung des Carbonatojodids mit frisch gefälltem Silbersulfat und filtriert nach einiger Zeit das entstandene Silberjodid, dann bleibt beim Eindunsten im Vacuum eine schwarze, syrupartige Masse zurück. Ein einziges Mal wurde von mir in sehr schlechten Ausbeuten ein rotes Krystallpulver erhalten, das sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren liess.

1-6 Rhodanatonitritodiäthylendiaminkobaltrhodanid.

Als Ausgangsmaterial diente das von *Werner* beschriebene:

1—6 Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat

(B. Berichte 1901, 1733).

Versetzt man eine Lösung von 5 gr Nitrat in 120 ccm Wasser mit festem Rhodankalium, dann fällt ein braunes Krystallpulver aus, das beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser (2 gr in 40 ccm Wasser) braune, prismatische Krystalle gibt. Gewaschen mit Alkohol und Aether ergibt es bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0970 gr ergaben 0,0440 gr $CoSO_4$.

0,0942 gr ergaben bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 24,6 ccm N bei 18,5 ° C. und 729 mm Barometerstand.

0,1290 gr ergaben bei der Schwefelbestimmung 0,1702 gr $BaSO_4$.

0,1156 gr ergaben 0,1560 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $\left(Co \begin{cases} en_2 \\ NO_2 \\ SCN \end{cases} \right) SCN$ (341)

Co	= 17,30 %	Gefunden: Co	= 17,1 —17,16 %
N	= 28,74 %	N	= 28,78 %
S	= 18,77 %	S	= 18,12—18,53 %

Das Rhodanatorhodanid erhielt ich auch aus dem 1 – 6 Dinitritonitrat (»Croceo«) und dem 1—2 Dinitritonitrat (»Flavo«), welche Salze gewonnen wurden aus dem Filtrat des Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalzes (*Werner*, B. Berichte 1901, 1733).

Dieses wird mit einigen ccm conc. HNO_3 versetzt, worauf die Lösung zu einer rotbraunen Krystallmasse erstarrt. Eine wässrige Lösung dieses Salzes (5 gr in 40 ccm Wasser) wird in der Hitze mit so viel festem $NaNO_2$ versetzt, bis die anfänglich rote Lösung in eine gelbe übergegangen ist. Aus dieser Lösung scheidet sich das Croceo ab und bei weiterer Einengung der Mutterlauge ein Gemisch von Croceo und Flavo, und schliesslich nur Flavo

Das Croceo habe ich nach den Vorschriften von *Werner* (B. Berichte) mit HCl in das saure Chloronitritonitrat umgesetzt, und dieses in das Rhodanatorhodanid.

Versuchsanordnung: 12 gr saures Nitrat werden in 150 ccm warmem Wasser gelöst, und 9 gr Rhodankalium zugesetzt. Das Rhodanatorhodanid fällt sofort aus.

Das Gemisch von Croceo und Flavo wird verarbeitet wie Flavo allein nach folgender Vorschrift von Werner:

10 gr Flavonitrat (resp. ein Gemisch von Flavo und Croceo) werden überschichtet mit 60 ccm verdünntem HNO_3 (30 ccm conc. HNO_3 + 30 ccm Wasser) und auf dem Wasserbade gelöst; es tritt NO_2-Entwicklung ein, die nach $\pm$ 25 Minuten aufhört. Nach vollständiger Lösung wird es vom Wasserbad weggenommen und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich das saure Nitritonitratonitrat ab; 5 gr dieses sauren Nitrats werden in 20 ccm Wasser gelöst, und 3,5 gr Rhodankalium zugesetzt, worauf sich das Rhodanid abscheidet.

Das Rhodanatorhodanid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, und erweist sich als sehr beständig. Versetzt man eine Lösung von 2 gr in 30 ccm Wasser in der Kälte mit festem Jodkalium, dann fällt ein Salz aus, das keine Jodreaktion gibt. Sogar nach längerem Kochen über der freien Flamme wird die Rhodangruppe nicht durch Jod ersetzt, es krystallisiert das unveränderte Rhodanid aus. Lässt man aber die Lösung über Schwefelsäure eindunsten, dann entsteht ein gelbes Krystallpulver, das bei der Analyse ein Verhältnis Co : J = 1 : 3 zeigt. Da die Analysen weder auf das Jodid, noch unter sich stimmten, liegt die Vermutung vor, dass es ein Perjodid ist.

Mit Salzsäure gibt eine wässerige Lösung des Rhodanids in der Kälte gleichfalls das unveränderte Rhodanid zurück, wenigstens ein Salz, das das Verhältnis Co : N : S = 1 : 7 : 2 beibehalten hat, und nur Spuren Chlor als Verunreinigung enthält.

1—6 Rhodanatonitritochlorid.

Wird das Rhodanid in conc. HCl gelöst, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Chlorid aus in Form gelbglänzender Blättchen.

Versuchsanordnung: 6 gr gepulvertes Rhodanid werden mit 20 ccm HCl (conc.) überschichtet und unter gelindem Erwärmem gelöst. Nachdem die Lösung von den unlöslichen gelben Rückständen abgesaugt worden ist, wird Alkohol zugesetzt; das Chlorid fällt aus, und wird abgesaugt. Ausbeute 4 gr. Aus wenig warmem Wasser umkrystalllsiert, entstehen dabei rotbraune tafelige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Analyse:

0,0766 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0356 gr $CoSO_4$.

0,0746 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 17,8 ccm N bei 22,5 ° C. und 706 mm Barometerstand.

0,1670 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,0704 gr AgCl.

0,1326 gr Substanz gaben bei der Wasserbestimmung einen Gewichtsverlust von 0,0067 gr.

Berechnet für $\left(Co \begin{cases} en_2 \\ NO_2 \\ SCN \end{cases}\right) Cl\ 1\ H_2O$ (336,5)

Co	= 17,53 %	Gefunden: Co	= 17,69 %
N	= 24,96 %	N	= 24,99 %
Cl	= 10,56 %	Cl	= 10,42 %
H_2O	= 5,35 %	H_2O	= 5,05 %

1—6 Rhodanatonitritobromid.

Eine Lösung von 3 gr Rhodanatonitritochlorid in 24 ccm Wasser gibt auf Zusatz von festem Bromkalium das Bromid, das als ein braunes Krystallpulver ausfällt; dies wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether von der anhaftenden Mutterlauge befreit. In heissem Wasser gelöst, krystallisiert es in grossen braunen tafeligen Krystallen.

Analyse:

0,0954 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0388 gr $CoSO_4$.

0,1726 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 33,8 ccm N bei 19,5 ° C. und 743 mm. Barometerstand.

0,1282 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,0626 gr AgBr.

0,0800 gr Substanz verloren bei der Wasserbestimmung bei 110—120 °, 0,040 gr.

Berechnet für $\left(\mathrm{Co}\begin{cases}\mathrm{en_2}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{SCN}\end{cases}\right)\mathrm{Br}\ 1\,\mathrm{H_2O}$

Co	= 15,49 %	Gefunden: Co	= 15,48 %
N	= 22,05 %	N	= 21,91 %
Br	= 21,00 %	Br	= 20,75 %
H_2O	= 4,70 %	H_2O	= 5,00 %

1—6 Rhodanatonitritojodid.

Aus einer Lösung von 3 gr Chlorid in 24 ccm Wasser wird auf Zusatz von festem Jodkalium das Jodid ausgefällt als glänzend braune Blättchen. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, entstehen braune, unregelmässig gebildete Krystalle, die, wie das Bromid, in Wasser leicht löslich sind.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, fallen die Krystalle zu einem Pulver zusammen, das bei der Analyse folgende Zahlen gibt:

Analyse:

0,0796 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,300 gr $CoSO_4$.

0,0440 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 8,2 ccm N bei 20 ° C. und 739 mm Barometerstand.

0,0830 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,0476 gr Ag J.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_3\\SCN\end{matrix}\right)J$ (410).

Co	= 14,39 %	Gefunden: Co	= 14,34 %
N	= 20,48 %	N	= 20,68 %
J	= 30,98 %	J	= 31,11 %

Die Krystalle an der Luft getrocknet, wurden analysiert und ergaben:

0,0888 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0319 gr $CoSO_4$.

0,0950 gr Substanz verloren bei der Wasserbestimmung im Trockenschrank 0,0039 gr an Gewicht, entsprechend 1 Mol. Wasser.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\SCN\end{matrix}\right)J\ 1\ H_2O$ (428).

Co	= 13,78 %	Gefunden: Co	= 13,63 %
H_2O	= 4,2 %	H_2O	= 4,1 %

1–6 Rhodanatonitritonitrat.

Eine Lösung von 3 gr Chlorid in 24 ccm Wasser scheidet auf Zusatz von festem KNO_3 das Nitrat aus als ein gelbbraunes Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisiert, braune Tafeln gibt. Die Krystalle werden, ohne zu waschen, über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,00834 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0356 gr $CoSO_4$.

0,1462 Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 36,1 ccm N bei 22 ° C. und 727 mm Barometerstand.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\SCN\end{matrix}\right) NO_3\ 1\ H_2O$ (363).

Co	= 16,25 %	Gefunden: Co	= 16,24 %
N	= 27,00 %	N	= 26,68 %

1—6 Rhodanatonitritonitrit.

Das Nitrit fällt aus, wenn eine Lösung von 3 gr. Chlorid in 24 ccm Wasser mit festem $NaNO_2$ versetzt wird, als braunes Pulver, das aus heissem Wasser umkrystallisiert, grosse braune Tafeln liefert, die auf Filtrirpapier und nachher über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Nitrit zeigt wie das Nitrat und die andern Salze dieser Reihe eine grosse Löslichkeit in Wasser.

Analyse:

0,1444 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0652 gr $CoSO_4$.

0,1530 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 40,5 ccm N bei 21 ° C. und 716 mm Barometerstand.

0,1560 gr Substanz ergaben bei der Wasserbestimmung einen Gewichtverlust von 0,0076 gr.

Berechnet für $\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\SCN\end{matrix}\right) NO_2\ 1\ H_2O$ (347).

Co	= 17,00 %	Gefunden: Co	= 17,18 %
N	= 28,24 %	N	= 28,30 %
H_2O	= 5,20 %	H_2O	= 4,90 %

Um nachzuweisen, wie in diesen Verbindungen die Rhodangruppe gebunden ist, als Rhodan oder als Isorhodan, wurde das Chlorid oxydiert. Bekanntlich liegt die für die Konstitution dieser Radikale entscheidende Reaktion in ihrem Verhalten gegen starke Oxydationsmittel, z. B. Chlor.

Die Isorhodangruppe wird bis auf das Stickstoffatom wegoxydiert, währenddem die Rhodanreste ganz zerstört und durch Chlor ersetzt werden.

Eine wässerige Lösung des Chlorids wird mit Chlor behandelt, die rotbraune Farbe der Lösung geht dabei in einigen Minuten in weinrot über, indem die Flüssigkeit sich erwärmt. Auf Zusatz von conc. Salpetersäure fällt das Nitrat in orangeroten Krystallblättchen aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

$$\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\SCN\end{matrix}\right)Cl + 4\,Cl_2 + 6\,H_2O = \left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right)Cl + H_2SO_4 + CO_2 + NH_3 + 7\,HCl$$

$$\left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right)Cl + HNO_3 = \left(Co\begin{matrix}en_2\\NO_2\\Cl\end{matrix}\right)NO_3 + HCl$$

Analyse:

0,0776 gr Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem schwachen Glühen 0,0376 gr $CoSO_4$.

0,0688 gr Substanz lieferten bei der N-Bestimmung nach *Dumas* 16,6 ccm N bei 21 ° C. und 718 mm Barometerstand.

0,0562 gr Substanz ergaben bei der Halogenbestimmung nach *Carius* 0,0254 gr Ag Cl.

Berechnet für $\left[Co \begin{matrix} en_2 \\ NO_2 \\ Cl \end{matrix} \right] NO_3$ (322,5)

Co	= 18,29 %	Gefunden: Co	= 18,44 %
N	= 26,05 %	N	= 25,86 %
Cl	= 11,01 %	Cl	= 11,17 %